КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 1995, том 57, № 5, с. 675 - 678

УДК 541.18

НИЗКОЧАСТОТНЫЙ ПРИЭЛЕКТРОДНЫЙ ИМПЕДАНС ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ

© 1995 г. Н. И. Жарких*, С. С. Духин**, В. Н. Шилов*

* Институт биоколлоидной химии Национальной академии наук Украины
252072, Украина, Киев, ул. Фрунзе, 85

** Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского Национальной академии наук Украины
252072, Украина, Киев, проспект Вернадского, 42

Поступила в редакцию 22.02.95 г.

При неравных коэффициентах диффузии ионов концентрационная поляризация частиц сопровождается возникновением диффузионного потенциала. Этот потенциал порождается поляризационными зарядами, которые выделяются в области действия концентрационного диполя. Для частиц, достаточно близких к электроду, часть этих поляризационных зарядов выделяется на электроде, что приводит к дополнительному вкладу дисперсных частиц в ток и электропроводность дисперсной системы. Дается количественная оценка этого эффекта.

В ряде случаев реальный вклад дисперсных частиц в электропроводность и диэлектрическую проницаемость дисперсных систем оказывается более значительным, чем это представляется возможным в свете существующих теоретических представлений. На наш взгляд, одной из причин таких отличий может быть приэлектродный импеданс дисперсных частиц. Этим термином мы будем обозначать дополнительный вклад в комплексную электропроводность тех частиц, которые находятся вблизи электродов. Данное сообщение посвящено построению общей теории приэлектродного импеданса и анализу одного частного проявления этого эффекта.

КАК ДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ ВЛИЯЮТ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Упомянутый выше "дополнительный вклад" частиц является избытком над тем вкладом, который они вносят для дисперсной системы неограниченных размеров. Напомним предельно кратко схему вычисления последнего [1], чтобы лучше уяснить возможные причины избытков.

Для разбавленной дисперсной системы электрический потенциал φ в окрестности выбранной дисперсной частицы имеет вид:

$$\varphi = \cos\theta\left(-Er + \frac{d}{r^2}\right), \quad (1)$$

где d – дипольный момент частицы, E – локальное однородное электрическое поле.

Плотность электрического тока дается формулой

$$j = -K_0 \nabla\varphi. \quad (2)$$

Проинтегрировав эту плотность по плоскости A, перпендикулярной направлению внешнего поля, получим ток в системе

$$I = \int j dA = K_0 ES, \quad (3)$$

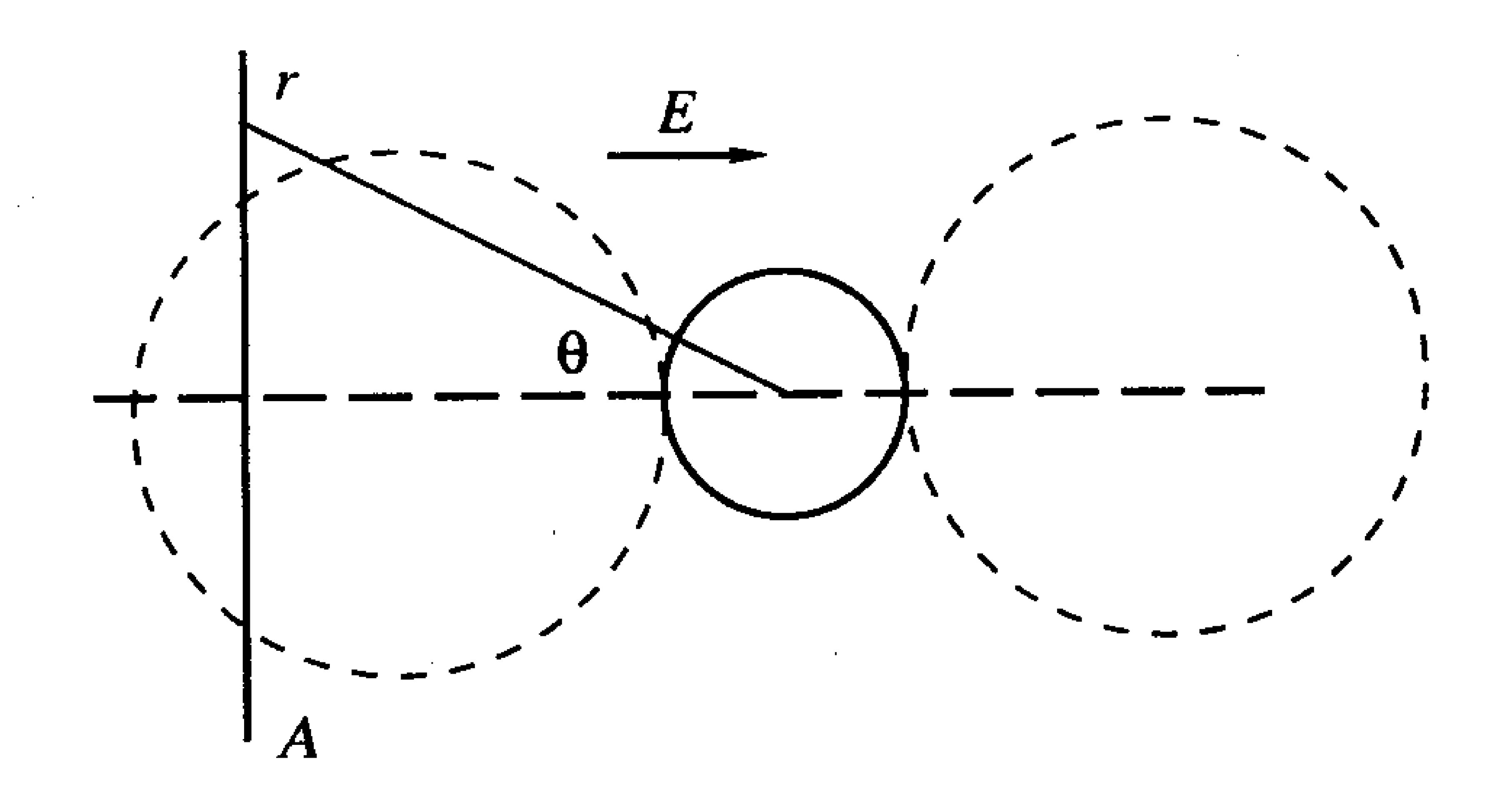
где K_0 – электропроводность дисперсионной среды, S – площадь плоскости A (стремящаяся к бесконечности). Дипольный момент частицы (как и мультипольные моменты всех порядков) не дает непосредственного вклада в ток вследствие замкнутости векторных линий поля j, связанного с дипольным моментом. Вклад поляризационных полей частицы в электропроводность связан с изменением среднего электрического поля в системе. Вычисляя эту величину по методу [1], получим электропроводность K:

$$K = \frac{I}{E_0 S} = K_0\left(1 + 4\pi n \frac{d}{E}\right), \quad (4)$$

где n – число дисперсных частиц в единице объема дисперсии. По смыслу вывода формулы (4), для неоднородной дисперсной системы в качестве d следует использовать средний по объему системы дипольный момент частицы. Поэтому изменения дипольных моментов частиц, находящихся в тонких слоях вблизи электродов, дают очень малый вклад в общую электропроводность из-за малости толщины этих слоев.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ПРИЭЛЕКТРОДНОГО ИМПЕДАНСА

Итак, изменения дипольных моментов (в общем случае – дальнодействующих поляризационных полей) частиц, находящихся вблизи электродов, не могут быть причиной существенных эффектов. Значительных вкладов можно ожидать только от



Система координат и схематическое изображение поляризационных концентрационных полей частицы вблизи электрода.

таких поляризационных полей, которые не удовлетворяют уравнению Лапласа и для которых неприменима формула (3). Такие поляризационные поля (если они существуют) дают непосредственный вклад в ток через плоскость A (под которой мы будем подразумевать электрод). Этот вклад является дополнительным по сравнению с вкладом, учитываемым формулой (4). Его-то мы и будем называть приэлектродным импедансом дисперсных частиц.

Для пояснения сути этого дополнительного вклада запишем уравнение Пуассона для потенциала

$$\Delta\varphi = 4\pi\rho/\varepsilon, \tag{5}$$

где ρ – плотность объемного заряда. Та часть потенциала, которая подобно дипольной составляющей удовлетворяет уравнению Лапласа, не создает объемного заряда и не дает, по формуле (3), вклада в ток на электроде. Та же часть потенциала, которая не удовлетворяет уравнению Лапласа, создает объемный заряд. В переменном поле этот заряд колеблется, что порождает электрический ток. На рисунке пунктирными окружностями условно показано распределение этих поляризационных зарядов. Колебания той части заряда, которая "отсекается" плоскостью электрода, и создают искомый дополнительный вклад в ток. Если частицы расположены относительно плоскости A симметрично (т.е. если эта плоскость – не электрод, а некая условная плоскость в объеме раствора), то "отсекаемые" поляризационные заряды частиц, примыкающих к плоскости с разных сторон, компенсируются; если же плоскость представляет собой электрод, то эти "отсекаемые" заряды компенсируются зарядами противоположного знака, "отсекаемыми" другим электродом. Таким образом, изучаемый дополнительный ток есть в чистом виде ток смещения.

Поскольку поляризационные заряды убывают по мере удаления от частицы, дополнительный ток обусловлен вкладами только тех частиц, заряды которых "пересекаются" (как условно показано на рисунке) с плоскостью электрода. Таким образом, метод расчета дополнительного тока I_a состоит в том, чтобы вычислить дополнительный ток от одной частицы, находящейся на произвольном расстоянии от электрода, а затем просуммировать эти токи для всех частиц в системе. Последнее суммирование всегда даст конечный результат в силу отмеченного выше убывания поляризационных зарядов. Этот дополнительный ток следует прибавить к току, входящему в числитель формулы (4), чтобы получить дополнительный импеданс

$$K_a = \frac{I_a}{E_0 S}. \tag{6}$$

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИЧИНЫ ПРИЭЛЕКТРОДНОГО ИМПЕДАНСА

Итак, мы установили, что приэлектродный импеданс связан с появлением поляризационных зарядов в растворе на конечном расстоянии от поверхности частицы. При помощи этого критерия можно проанализировать различные физические механизмы и выделить те, которые удовлетворяют сформулированному выше условию (потенциал не удовлетворяет уравнению Лапласа). Нам представляются наиболее существенными три процесса: **1.** Зарядка–разрядка нелинейного конденсатора, образованного перекрытыми двойными слоями частицы и электрода. **2.** Изменение заряда перекрытых двойных слоев частицы и электрода в процессе электрофоретических колебаний частицы в переменном электрическом поле [2]. **3.** Концентрационная поляризация двойного электрического слоя частиц.

Процессы **1** и **2** существенны для частиц, удаленных от электрода не более чем на толщину двойного электрического слоя. Процесс **3** включает частицы, удаленные от электрода на толщину диффузионного слоя (зависящую от частоты поля). Рассмотрим этот процесс подробнее.

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ ВНУТРИ ДИФФУЗИОННОГО СЛОЯ ЧАСТИЦЫ

Пусть частица радиуса a погружена в раствор бинарного электролита, ионы которого имеют валентности z_i ($z_1 > 0$, $z_2 < 0$), концентрации C_i и коэффициенты диффузии D_i. За пределами двойного электрического слоя (толщину его мы будем считать малой по сравнению с радиусом частицы) концентрации связаны условием электронейтральности

$$z_1 C_1 + z_2 C_2 = 0. \tag{7}$$

Концентрации удовлетворяют уравнению нестационарной электродиффузии

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} - D_i \Delta C_i - D_i Z_i C_{i0} \Delta\varphi = 0, \quad i = 1\ldots2, \tag{8}$$

где φ – безразмерный электрический потенциал (он выражен в единицах RT/F).

Подставив уравнение (7) во второе из уравнений (8) и исключив концентрацию C_2, мы получим следующую систему уравнений для концентрации и потенциала:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} - D_1 \Delta C_1 \left(1 + \frac{C_{10} z_1^2 (D_2 - D_1)}{D_1 C_{10} z_1^2 + D_2 C_{20} z_2^2}\right) = 0, \quad (9)$$

$$\Delta\varphi = \frac{z_1 (D_2 - D_1)}{D_1 C_{10} z_1^2 + D_2 C_{20} z_2^2} \Delta C_1. \quad (10)$$

Сопоставляя уравнение (10) с уравнением Пуассона (5), мы видим, что плотность поляризационного заряда определяется распределением концентрации. Эта плотность равна нулю: если коэффициенты диффузии ионов равны; если мы находимся достаточно далеко от поверхности частицы (там, где концентрация постоянна, т.е. за пределами диффузионного слоя); если отсутствует концентрационная поляризация частицы (т.е. отсутствует униполярная поверхностная проводимость).

В общем случае плотность поляризационного заряда отлична от нуля, так как концентрация удовлетворяет не уравнению Лапласа, а уравнению нестационарной диффузии (9) (уравнение типа Гельмгольца). Этот поляризационный заряд порождает диффузионный потенциал (второй член в формуле (11)).

Решение уравнения (10) для потенциала имеет вид

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{z_1 (D_2 - D_1)}{D_1 C_{10} z_1^2 + D_2 C_{20} z_2^2} C_1, \quad (11)$$

где через φ_0 обозначено общее решение уравнения Лапласа (поскольку этот член не дает вклада в ток, его явный вид нас интересовать не будет).

Решение уравнения (9) для концентрации имеет вид [1]:

$$C_1 = C_{10}(1 + B\cos\theta\exp(i\omega t)G(x)), \quad (12)$$

где $G(x) = \exp(-x)(1 + x)/x^2$; $x = r(1 + i)/r_0$,

$$r_0 = \sqrt{\frac{2D_1}{\omega}\left(1 + \frac{C_{10} z_1^2 (D_2 - D_1)}{D_1 C_{10} z_1^2 + D_2 C_{20} z_2^2}\right)} \quad (13)$$

– толщина диффузионного слоя, ω – частота внешнего электрического поля. Величина B есть дипольный момент поля концентрации, определяемый электроповерхностными свойствами частицы. Его значение в рамках используемых нами предположений вычислено в [1]:

$$B = \frac{3}{2}\mathrm{Rel}_1 E_0 a \times$$
$$\times \frac{(1 + p_1) x_0^2 \exp(x_0)}{(1 + x_0 + x_0^2/2)\,(1 + p_1(1 + \mathrm{Rel}_1)) + (1 + x_0)\,\mathrm{Rel}_1},$$

$$x_0 = a(1 + i)/r_0, \quad r_0 = \sqrt{4D_1/[(1 + p_1)\omega]}, \quad (14)$$
$$p_1 = D_1/D_2,$$

где $\mathrm{Rel}_1 = K_{S1}RT/(F^2 z_1^2 D_1 C_{10} a)$ – парциальный поляризационный критерий для иона 1, который мы полагаем противоионом. Аналогичная величина для коиона 2 равна нулю. Этот парциальный критерий пропорционален парциальной поверхностной проводимости K_{S1} для иона сорта 1.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ТОКА

Для реализации описанной выше процедуры расчета дополнительного тока запишем выражение для плотности заряда, комбинируя выражения (5) и (10):

$$\rho = \frac{\varepsilon RT}{4\pi F}\Delta\varphi = \frac{\varepsilon RT}{4\pi F}\frac{z_1 (D_2 - D_1)}{D_1 C_{10} z_1^2 + D_2 C_{20} z_2^2}\Delta C_1. \quad (15)$$

Преобразовав это выражение при помощи уравнения (9), получим:

$$\rho = -\frac{\varepsilon RT}{4\pi F D_1 D_2}\frac{z_1 (D_2 - D_1)}{(C_{20} z_2^2 + C_{10} z_1^2)}\frac{\partial C_1}{\partial t}. \quad (16)$$

Подставив в него решение (12), найдем

$$\rho = -\frac{i\omega B\varepsilon RT C_{10}}{4\pi F D_1 D_2}\frac{z_1 (D_2 - D_1)}{(C_{20} z_2^2 + C_{10} z_1^2)} \times$$
$$\times \cos\theta\exp(i\omega t)G(x). \quad (17)$$

Это выражение необходимо проинтегрировать по всей "области отсечения", схематически показанной на рисунке, чтобы получить общий дополнительный заряд Q, связанный с заданной частицей

$$Q = 2\pi\int_{z_0}^{\infty} dz \int_0^{\infty} \rho(y, z) y\, dy, \quad (18)$$

где z_0 – расстояние от центра частицы до электрода, $r = \sqrt{y^2 + z^2}$; $\cos\theta = \frac{z}{\sqrt{y^2 + z^2}}$, а y и z – цилиндрические координаты системы, начало которой расположено в центре частицы, а ось z совпадает с направлением внешнего поля. Теперь для получения общего заряда Q_Σ, наводимого на электроде всеми частицами, расположенными на произвольных расстояниях от электрода, можно записать

$$Q_\Sigma = \int_a^{\infty} n Q(z_0) dz_0. \quad (19)$$

Дополнительный ток есть производная от этого заряда по времени:

$$I_a = \frac{dQ_\Sigma}{dt}. \quad (20)$$

ОЦЕНКА ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ТОКА

Приближенно интеграл (18) можно оценить, умножив объем отсекаемого сегмента (радиус его положим равным r_0) на значение ρ в центре основания сегмента

$$Q = \pi(r_0 - z_0)\,(3(r_0^2 - z_0^2) + (r_0 - z_0)^2)\,\rho(0, z_0); \quad z_0 \le r_0, \tag{21}$$

а в интеграле (19) для упрощения можно рассмотреть только частицы, находящиеся на расстояниях, меньших, чем r_0, от электрода

$$Q_\Sigma = \int_a^\infty nQ(z_0)dz_0 \approx \int_a^{r_0} nQ(z_0)dz_0. \tag{22}$$

Последний интеграл можно оценить сверху, заменив в подынтегральном выражении экспоненту от z_0 ее значением на нижнем пределе

$$Q_\Sigma = \frac{2\pi n}{3}|r_0 - a|^3\,(2r_0 + a)\,G(x_0)B. \tag{23}$$

Подставляя это выражение в (20) и затем используя выражение (14), получим формулу для комплексной амплитуды дополнительного тока.

АНАЛИЗ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ТОКА

Для удобства анализа будем рассматривать величину дополнительного инкремента, возникающего за счет приэлектродного эффекта:

$$\ln C_a = \frac{K_a}{\alpha K_0}, \tag{24}$$

где α – объемная доля частиц.

Ввиду громоздкости общей формулы сосредоточимся на низкочастотном пределе инкремента. Для достаточно низких частот $r_0 \gg a$, и формула для тока приобретает вид

$$I_a = \frac{\alpha\omega^2 r_0^4 F C_{10} z_1 (D_2 - D_1)B}{\kappa^2 a^3 D_1 D_2}. \tag{25}$$

Для простоты положим $z_1 = 1$, $z_2 = -1$, тогда

$$\ln C_a = \frac{6\mathrm{Rel}_1(1 - p_1)p_1}{(\kappa a)^2} \times \frac{1 + x_0}{(1 + x_0 + x_0^2/2)\,(1 + p_1(1 + \mathrm{Rel}_1)) + (1 + x_0)\,\mathrm{Rel}_1}. \tag{26}$$

На достаточно низкой частоте частотнозависящий множитель в (26) упрощается и формула приобретает вид

$$\ln C_a = \frac{6\mathrm{Rel}_1(1 - p_1)p_1}{(\kappa a)^2}\frac{1}{(1 + p_1)(1 + \mathrm{Rel}_1)}, \quad \omega \longrightarrow 0. \tag{27}$$

В соответствии с изложенными выше качественными соображениями, эффект обращается в ноль при равенстве коэффициентов диффузии ($p_1 = 1$) или при отсутствии концентрационной поляризации ($\mathrm{Rel}_1 = 0$). С ростом величины Rel_1 эффект возрастает, достигая максимума при $\mathrm{Rel}_1 = \infty$:

$$\ln C_a = \frac{6}{(\kappa a)^2}\frac{(1 - p_1)p_1}{(1 + p_1)}, \quad \omega \longrightarrow 0; \quad \mathrm{Rel}_1 \longrightarrow \infty. \tag{28}$$

Однако абсолютная величина эффекта сравнительно невелика из-за того, что в знаменателе присутствует квадрат большого параметра κa (напомним, что использованное нами выражение (14) для распределения концентрации получено в предположении, что толщина двойного слоя мала по сравнению с радиусом частиц).

Таким образом, оценки показывают, что приэлектродный импеданс, связанный с концентрационной поляризацией дисперсных частиц, является лишь небольшой поправкой к вкладу от дипольного момента частиц. Тем не менее, роль его может быть существенной при высоких значениях поверхностной проводимости, когда инкремент, обусловленный дипольным моментом, приближается к своему верхнему пределу (значению 0.75) и изменение его на несколько сотых может существенно изменить оценку поверхностной проводимости.

Следует отметить, что существует еще один не рассмотренный здесь дополнительный вклад частиц, находящихся вблизи электрода, в ток. Он может быть связан с искажениями, которые частица вносит в распределение объемного заряда в диффузионном слое самого электрода. Оценка этого вклада представляет самостоятельную и, по-видимому, весьма сложную задачу.

Благодарность. Авторы выражают искреннюю благодарность Международному научному фонду Сороса (грант VAF000), Международной ассоциации содействия сотрудничеству с учеными независимых государств бывшего Советского Союза (грант INTAS 193-53-72) и Госкомитету по науке и технологиям Украины за финансовую поддержку исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Духин С.С., Шилов В.Н.* Диэлектрические явления и двойной слоя в дисперсных системах и полиэлектролитах. Киев: Наукова думка, 1972.
2. *Жарких М.І. Шилов В.М.* Доповіді Національної АН України. 1994. № 11. С. 82.